

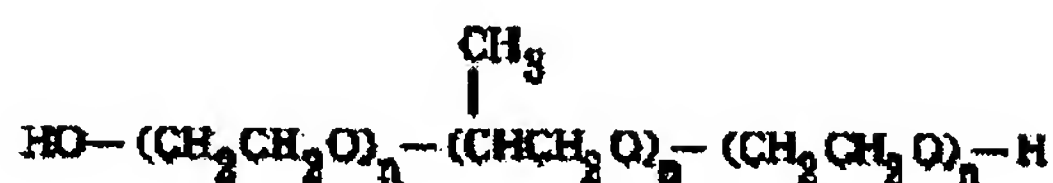
# AQUEOUS INK, INK JET RECORDING USING THE SAME AND APPARATUS USING THE SAME INK

**Publication number:** JP8333532  
**Publication date:** 1996-12-17  
**Inventor:** KIMURA ISAO; MAEDA HIROYUKI  
**Applicant:** CANON KK  
**Classification:**  
 - **International:** B41J2/01; B41M5/00; C09D11/00; B41J2/01; B41M5/00; C09D11/00; (IPC1-7) C09D11/00; B41J2/01; B41M5/00  
 - **European:**  
**Application number:** JP19950161524 19950606  
**Priority number(s):** JP19950161524 19950606

Report a data error here

## Abstract of JP8333532

**PURPOSE:** To obtain an aqueous ink for ink jetting, containing a specific heat reversible phase-separable polymer and a surfactant, and performed the solution of feathering and bleeding problems indispensable in high-quality recording despite of acquisition of high optical concentration. **CONSTITUTION:** This aqueous ink comprises a liquid composition containing a coloring material (preferably carbon black or an organic pigment) and a liquid medium, and includes (A) a heat reversible phase-separable polymer which is subjected to phase separation from an aqueous solution at a temperature equal to or higher than a thermoplastic transition temperature  $T_s$  and (B) a surfactant having a cloud point  $T_c$ . The component A is preferably a water-soluble vinyl-based polymer containing  $\geq 50\text{wt.}\%$  of a vinyl-based carboxylic acid ester of an ethylene oxide adduct to a nitrogen-containing ring-containing active hydrogen compound, especially 1-20mol ethylene oxide and/or propylene oxide adduct to a (substituted) morpholine as a constituent unit and the component B is preferably a surfactant of an ethylene oxide addition type of formula I or formula II (R is a 8-22C alkyl; (n) is 6-20;  $20 \leq m \leq 80$  and  $5 \leq n \leq 200$ ).



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-333532

(43)公開日 平成8年(1996)12月17日

(51)IntCl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z		C 0 9 D 11/00	P S Z
B 4 1 J 2/01			B 4 1 M 5/00	E
B 4 1 M 5/00			B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数20 F D (全 16 頁)

(21)出願番号 特願平7-161524

(22)出願日 平成7年(1995)6月6日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 木村 勲

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 前田 浩行

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54)【発明の名称】 水性インク、これを用いたインクジェット記録方法及びかかるインクを用いた機器

(57)【要約】

【目的】 画像形成手段が蒸発と浸透のみに依存するのではなく、高い画像濃度を達成し、且つ高品位記録に欠かすことのできないフェザリングやブリーディングの発生の問題も同時に解決した優れた特性の水性インク、これを用いたインクジェット記録方法及びかかるインクを用いた機器の提供。

【構成】 色材と液媒体とを含む液組成物からなるインクにおいて、熱可逆的に転移温度 $T_s$ 以上で水溶液から相分離する熱可逆的相分離性高分子と、曇点 $T_c$ を有する界面活性剤とを含むことを特徴とする水性インク、これを用いたインクジェット記録方法及びかかるインクを用いた機器。

(3)

3

り、インクジェット用インクとして、各種の水溶性染料或いは顔料を、水、又は水と水溶性有機溶媒とからなる液媒体に溶解又は分散させ、更に必要に応じて、保湿剤、染料溶解助剤及び防かび剤等を添加したインクが知られている。インクジェット記録は、毎秒数千滴以上のインク滴を吐出することが可能であり、高速記録が容易であること、騒音が少ないこと、カラー化が容易であること、高解像度化が可能であること、普通紙記録が可能であること等の多くの長所を有しており、ここ数年来普及が目覚ましい。

【0003】更に、近年パソコンの低価格化、高性能化及びGUI環境の標準化により、プリンタ等の画像記録も、高発色、高品位、高堅牢性、高解像度記録及び高速記録の要求が高まり、色材成分をできるだけ紙の表面へ残し、記録ドットのエッジを鮮明にし、フェザリング、ブリーディング等を少なくするという技術手段が種々提案されている。

【0004】その第1の例として、特開昭58-13675号公報に、ポリビニルピロリドンインク中に添加し、記録ドットの紙への吸収と広がり方を制御する方法が、又、第2の例として、特開平3-172362号公報には、特定のマイクロエマルジョンをインク中に添加してインクの吸収とドットの広がり方を制御する方法が開示されている。

【0005】更に、ゾルーゲル転移現象をインクに適用した第3の例として、特開昭62-181372号公報及び特開平1-272623号公報等には、室温でゲル、加熱によりゾル状態となり、ゾル状態で被記録材に記録し、インクの冷却によりゲル状態へ戻る為インクの紙への浸透を制御し得るものが示されている。

【0006】又、最近第4の例として、特開平6-49399号公報には、可逆的熱ゲル化特性を有する化合物をインクに添加し、良好な発色性、定着性を有し、滲みが少なく、且つ、印字物の保存性に優れ、信頼性にも優れたインク及びかかるインクを用いたインクジェット記録方法、機器が開示されている。この技術的背景は、特定の水溶性高分子の水溶液を加熱してゆくと水溶性が低下し、溶液が白濁する現象に基づくものである。この様な水溶性高分子の代表的なものとしては、N-イソプロピルアクリルアミド、ポリビニルメチルエーテル、ポリ\*

4

\*エチレンオキシド及びヒドロキシプロピルセルロース等が挙げられる。これらの高分子はその溶解度が負の温度係数を持っている為、転移温度以上では溶液からの分離析出状態となる。その析出状態では疎水的なミクロゲルが生成し、溶液の粘度が低下する。そして、析出状態で被記録材上へ記録を行うと、被記録材表面での温度降下により元の粘度に戻る、即ち、増粘しインクの浸透を抑制できるとするものである。

【0007】

10 【発明が解決しようとしている課題】しかしながら、以上述べた従来の第1及び第2の例では、紙への浸透を抑制するものである為、インクが紙上で浸透せずに残る時間が長く、定着性に問題がある。又、異なる色間の混色（ブリード）が発生してしまうという問題もある。第3の例に挙げたゾルーゲル転移インクでは、印事物の保存温度の変化によって流動性が生じることがあり、画像の流れ出しによる混色汚損や転写汚損の問題がある。

20 【0008】又、第4の例に挙げた可逆的熱ゲル化特性を有する化合物を含有するインクでは、水溶性セルロースエーテル類を使用している為、温度降下による粘度上昇が緩慢であり、インクジェット記録の様に1画素を数10msec以下の高速で記録する方法には適用できない。又、インクジェット記録に使用する場合には、インク吐出時の粘度の上限が20mPa・s以下と低い為、低濃度で用いなければならず、十分な増粘効果を得ることが困難であるという問題もある。

30 【0009】水性インク、特にインクジェット用インクとして小液滴吐出に必要な物性としては、一般に、表面張力が20dyne/cmより大きく（表面張力はリフィル速度に関係）、粘度が1～20mPa・sの範囲であり、pHが3～10の範囲で、更に、定着時間はできるだけ短い方がよく、20sec未満であること等が要求される。

【0010】ここで、インクの紙への転移について考える。一般に、液体の紙への転移現象については、Lucas-Washburnの式が知られており、液体の転移量をV、紙の粗さ指数をV<sub>r</sub>、吸収係数をK<sub>a</sub>、転移時間をT、濡れ開始時間をT<sub>w</sub>とすると、液体が水の場合には下記式（1）の関係にある。

$$V = V_r + K_a \sqrt{T - T_w} \quad \dots \dots (1)$$

式（1）中の吸収係数K<sub>a</sub>は、紙と液体（インク）の両※ ※方の物性に関し、次式（2）で表わされる。

$$K_a = \sqrt{r \cdot \gamma \cos \theta / 2 \eta} \quad \dots \dots (2)$$

式（2）において、rは紙の毛管半径、γは液体（インク）の表面張力、θは接触角、ηは液体（インク）の粘度である。

【0011】上記式（1）から、色材を紙の表面へ残す為には、できるだけ液体の浸透を遅くする、即ち、K<sub>a</sub>

を小さくすることが必要である（K<sub>a</sub>を小さくすることで蒸発の時間が稼げる）。この為のインク物性としては、インクの表面張力を小さく、インクの粘度を大きく、接触角を大きくすればよいことがわかる。しかしながら、先に述べた様に、インクジェット用のインク物性



(5)

7

0℃以上85℃以下のものを用いるのが望ましい。85℃を超えるとインク中の水分の蒸発による著しい増粘を引き起こすので好ましくない。又、後述する熱可逆的相分離性高分子と併用される界面活性剤としては、曇点

が、上記の様な高分子に対応させる為に30℃以上100℃未満のものを使用するのが好ましい。

【0020】先ず、上記の様な特性を有する熱可逆的相分離性高分子について説明する。本発明で使用される熱可逆的相分離性高分子としては、具体的には、窒素含有環を有する活性水素化合物のアルキレンオキシド付加物のビニル系カルボン酸エステル(a)を構成単位とし、且つ該ビニル系カルボン酸エステル(a)が50重量%以上含有されている水溶性ビニル系重合体(A)等が挙げられ、更に好ましくは、上記ビニル系カルボン酸エステル(a)が、(置換)モルホリンのエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシド1~20モル付加物のアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルである化合物等が挙げられる。

【0021】上記の窒素含有環を有する活性水素化合物は、窒素含有環とアルキレンオキシドが付加する為の活性水素を有する化合物であり、例としては、窒素含有脂環式化合物[アジリジン環を有するものとしては、アジリジン、2-メチルアジリジン；ピロリジン環を有するものとしては、ピロリジン、2-メチルピロリジン、2-ピロリドン、スクシンイミド；ピペリジン環を有するものとしては、ピペリジン、2-メチルピペリジン、3,5-ジメチルピペリジン、2-エチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、4-ピロリジノピペリジン、エチルピペコリネート；ピペラジン環を有するものとしては、1-メチルピペラジン、1-メチルー3-エチルピペラジン；モルホリン環を有するものとしては、モルホリン、2-メチルモルホリン、3,5-ジメチルモルホリン；及び、ε-カプロラクタム等]、窒素含有不飽和環状化合物[3-ピロリン、2,5-ジメチルー3-ピロリン、2-ヒドロキシピリジン、4-ピリジルカルビノール、2-ヒドロキシピリミジン等]が挙げられる。これらのうち好ましいものとしては、窒素含有脂環式化合物であり、更に好ましくは、ピペリジン環を有するもの及びモルホリン環を有するものであり、最も好ましいものはモルホリン環を有するものである。

【0022】又、本発明におけるアルキレンオキシドは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド及びブチレンオキシドが好適である。前記した本発明における熱可逆的相分離性高分子の転移温度 $T_s$ の調節は、このアルキレンオキシドの種類や付加モル数を調節することで容易に行うことが出来る。例えば、エチレンオキシドの場合は、付加モル数を多くすると転移温度 $T_s$ は上昇し、プロピレンオキシドやブチレンオキシドの場合は付加モル数の増加で転移温度 $T_s$ は低くなる。アルキレンオキシドの付加モル数としては1~20モルが好ましく、よ

8

り好ましくは1~5モルである。

【0023】上記した熱可逆的相分離性高分子の構成単位であるビニル系カルボン酸エステル(a)は、上記したアルキレンオキシド付加物とビニル系カルボン酸とのエステルであり、ビニル系カルボン酸としてはメタクリル酸、アクリル酸(以下、これらを総称して(メタ)アクリル酸と称す)、マレイン酸、ビニル安息香酸及びこれらの誘導体が好ましく、特に好ましくは、(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸誘導体が挙げられる。

【0024】更に、本発明でいう水溶性ビニル系重合体(A)とは、上記ビニル系カルボン酸エステル(a)1種類以上の重合体、又は、ビニル系カルボン酸エステル(a)1種類以上と他のビニル系モノマー(b)との共重合体であって、ビニル系カルボン酸エステル(a)1種類以上をその構成単位として50重量%以上含有するものであればよい。

【0025】この際に使用される他のビニル系モノマー(b)としては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ビニルー2-ピロリドン、(メタ)アクリル酸、(無水)マレイン酸、スチレンスルホン酸、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、N-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-シクロヘキシル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、ブタジエン、イソブレン等が好適である。

【0026】尚、水溶性ビニル系重合体(A)を構成するモノマーのうち、ビニル系カルボン酸エステル(a)の構成比によって相分離の温度幅が変化する為、その温度幅をできる限り小さくする為には、ビニル系カルボン酸エステル(a)の構成比を、ビニル系重合体(A)全体の好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上とする。

【0027】又、熱可逆的相分離性高分子の転移温度 $T_s$ は、前述した様に、熱可逆的相分離性高分子を構成する上記した様なビニル系カルボン酸エステル(a)中のアルキレンオキシドの種類や付加モル数を変化させることで、任意の温度に容易に調整することが出来る為、温度上昇特性が、形態や記録方法等によって変化する種々の記録ヘッドに適用することが可能である。但し、該転移温度 $T_s$ は、インク中の塩、界面活性剤、溶剤等の添加成分の種類、量によっても変化する為、適用するインク組成での転移温度を用いる必要がある。

【0028】本発明において、インク中に添加される上記した様な熱可逆的相分離性高分子の分子量及び添加量は、インクジェット記録用インクとしての粘度の許容範

(7)

11

$m=35$ 、 $n=15$ で、エチレンオキシドが全分子中に約40重量%占めるものであり（商品名：三洋化成工業（株）製ニューポールPE-74）、曇点 $T_c$ は55℃である。

【0036】図1のグラフ中、実線は水性インクを1℃/minで昇温させた場合、点線は1℃/minで降温させた場合の粘度-温度曲線を夫々示している。又、図中、一点鎖線は上記曇点を有する界面活性剤単独の水溶液の場合、二点鎖線は上記熱可逆的相分離性高分子単独の水溶液の粘度-温度曲線を夫々示している。尚、グラフ中、転移温度は $T_s$ 、曇点は $T_c$ 、粘度の極大点は $T_p$ であり、記録する時の（記録ヘッドから吐出する）インク温度は、昇温による増粘効果を使用する場合は $T_1$ に、被記録材の温度は $T_2$ に夫々設定して記録する。

又、インクを昇温させて粘度を下降させた状態で記録する場合は、インクの温度を $T_3$ に設定し、被記録材の温度を $T_c$ 以下にする（室温と等しい場合であり、特別に被記録材の温度制御は不要である。）。

【0037】又、熱可逆的相分離性高分子の効果は、インク中に溶解している該高分子が、一定の温度（転移温度 $T_s$ ）以上に上がった状態で該高分子同士が会合を起し、水溶液から色材を取り込んで相分離することにあるので、この現象は、インクの温度に対する光透過率で測定することが可能である。即ち、色材が該高分子に取り込まれて水溶液から相分離するとインク全体が濁る為、その濁度の変化を光透過率でトレースすればよい。

【0038】次に、本発明の水性インクに用いる色材について説明する。本発明の水性インクに使用される色材としては、先ず第一に下記の様な染料が挙げられる。即ち、本発明で使用可能な染料としては、上記した熱可逆的相分離性高分子及び曇点を有する界面活性剤と相互作用を起し、転移温度 $T_s$ 以上で界面活性剤の会合を促進するものであればいずれのものでもよく、例えば、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料等が挙げられる。これらは、大部分の疎水性色素骨格と、数個の、スルホン酸塩（ $-SO_3M$ ）、カルボン酸塩（ $-COOM$ ）、アンモニウム塩（ $-NH_3X$ ）等の可溶化基、及び水素結合性の水酸基（ $-OH$ ）、アミノ基（ $-NH_2$ ）、イミノ基（ $-NH-$ ）等の置換基からなり、且つ上記した様な曇点を有する界面活性剤と複合体を形成することができるものである。又、分散染料はそれ自体は水不溶性であるが、分散剤としてナフタレンスルホン酸塩等の多環系アニオン活性剤を併用している為、染料のみかけのイオン性は直接染料と同じくアニオン性であり上記染料と同様に使用することが可能である。

【0039】上記の様な染料の具体例としては、C.I. Direct Black 17、C.I. Direct Black 19、C.I. Direct Black 62、C.I. Direct Black 154、IJA260、IJA286、C.I. Food Black 2、C.I. Reactive

12

Black 5、C.I. Acid Black 52、C.I. Projet Fast Black 2等のブラック染料、C.I. Direct Yellow 11、C.I. Direct Yellow 44、C.I. Direct Yellow 86、C.I. Direct Yellow 142、C.I. Direct Yellow 330、C.I. Acid Yellow 3、C.I. Acid Yellow 38、C.I. Basic Yellow 11、C.I. Basic Yellow 51、C.I. Disperse Yellow 3、C.I. Disperse Yellow 5、C.I. Reactive Yellow 2等のイエロー染料、C.I. Direct Red 227、C.I. Direct Red 23、C.I. Acid Red 18、C.I. Acid Red 52、C.I. Basic Red 14、C.I. Basic Red 39、C.I. Disperse Red 60、IJR-016等のマゼンタ染料及びC.I. Direct Blue 15、C.I. Direct Blue 199、C.I. Direct Blue 168、C.I. Acid Blue 9、C.I. Acid Blue 40、C.I. Basic Blue 41、C.I. Acid Blue 74、C.I. Reactive Blue 15等のシアン染料を挙げることが出来る。これらの染料以外でも、可溶化基を減らして耐水性を高めたものや、溶解度をpHの変化に敏感にした特殊なグレードのもの等、何れも本発明で使用する事が可能である。

【0040】上記の様な染料のインク中における濃度としては、溶解度の範囲以内で自由に選択可能で、通常1～8重量%が好ましく、布、金属（例えば、アルマイト）等への記録には3～10重量%が好ましく、更に記録画像に濃淡が必要な場合には0.1～10重量%が好ましい。

【0041】本発明の水性インクに使用される色材としては第二に、カーボンブラック及び各種の有機顔料が挙げられる。これらの色材は、前記した分散染料と同様に分散剤を併用する為、本発明のインクの構成成分である熱可逆的相分離性高分子化合物と分散剤を介して相互作用をなし得る。この様な顔料としては、インクジェット記録用に適合したものであればいずれのものも使用できるが、中でも黒色インクに用いるカーボンブラックは、ファーンズ法、チャンネル法で製造されたものであって、1次粒子径が10～40 $\mu m$ 、BET法による比表面積が50～300 $m^2/g$ 、DBP吸油量が40～150 $ml/100g$ のものをを用いるのが望ましい。

【0042】これら顔料の具体的な例としては、カーボンブラック（三菱化成製のNo. 2300、No. 900、MCF88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、#2200B、コロンビヤカーボン社製のRaven1255、Raven1060、キャボット社製のRegal1330R、Regal660R、Mogul L、DEGUS社製のColor Black FW18、Printex 35、Printex U等）、カーボンブラックの表面を酸化処理或いはプラズマ処理したもの、不溶性アゾ顔料、溶性アゾ顔料、フタロシアニン系顔料、イソインドリノン系高級顔料、キナクリドン系高級顔料、ジオキサニールバイオレット、ペリノン・ペリレン系高級顔料等の有機顔料を使用することが出来る。更に、上記顔料に分類される色材材料とし



(9)

15

吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。

【0049】上記ブレード61、キャップ62及びインク吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及びインク吸収体63によってインク吐出口面の水分、塵埃等の除去が行われる。65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載してその移動を行う為のキャリッジである。

【0050】キャリッジ66はガイド軸67と摺動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモーター68によって駆動されるベルト69と接続（不図示）している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

【0051】51は被記録材を挿入する為の給紙部、52は不図示のモーターにより駆動する紙送りローラーである。これらの構成によって記録ヘッド65の吐出口面と対向する位置へ被記録材が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラー53を配した排紙部へ排紙される。

【0052】上記構成において記録ヘッド65が記録終了等でホームポジションに戻る際、吐出回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ62が記録ヘッド65の吐出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中に突出する様に移動する。

【0053】記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は、上述したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。上述の記録ヘッド65のホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッド65が記録の為に記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【0054】図6は、ヘッドにインク供給部材、例えば、チューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジ45の一例を示す図である。ここで、40は供給用インクを収容したインク収容部、例えば、インク袋であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針（不図示）を挿入することにより、インク袋40中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。44は廃インクを受容するインク吸収体である。インク収容部40としては、インクとの接液面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているものが本

16

発明にとって好ましい。

【0055】本発明で使用するインクジェット記録装置としては、上記の如きヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、図7に示す如きそれらが一体になったものにも好適に用いられる。図7において、70は記録ユニットであって、この中にはインクを収容したインク収容部、例えば、インク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部71からインク滴として吐出される構成になっている。

【0056】インク吸収体の材料としては、ポリウレタンを用いることが本発明にとって好ましい。又、インク吸収体を用いずに、インク収容部が内部にバネ等を仕込んだインク袋である様な構造であってもよい。72は記録ユニット内部を大気に連通させる為の大気連通口である。この記録ユニット70は、図4で示す記録ヘッドに代えて用いられるものであって、キャリッジ66に対し着脱自在になっている。

【0057】次に、本発明で使用するインクジェット記録装置の第二のものとしては、複数のノズルを有するノズル形成基板と、ノズルに対向して配置された圧電材料と導電材料とからなる圧力発生素子と、該圧力発生素子の周囲を満たすインクを備え、且つ印加電圧により圧力発生素子を変位させてインクの小液滴をノズルから吐出させる形態のオンデマンドインクジェット記録ヘッドを有する装置を挙げることが出来る。

【0058】上記の様な記録装置の主要部である記録ヘッドの構成例を図8に示したが、ヘッドは、インク室（不図示）に連通したインク流路80と、所望の体積のインク滴を吐出する為のオリフィスプレート81と、インクに直接圧力を作用させる振動板82と、該振動板82に接合され電気信号により変位する圧電素子83と、これらの圧電素子83、オリフィスプレート81及び振動板82等を支持固定する為の基体84とから構成されている。

【0059】図8において、インク流路80は感光性樹脂等で形成され、オリフィスプレート81は、ステンレス、ニッケル等の金属に電鍍或いはプレス加工による穴あけ等により設けられた吐出口85が形成され、振動板82は、ステンレス、ニッケル及びチタン等の金属フィルム、或いは高弾性樹脂フィルム等で形成されており、圧電素子83は、チタン酸バリウム又はPZT等の誘電体材料で形成されている。

【0060】以上の様な構成の記録ヘッドは、圧電素子83にパルス状の電圧を与え、歪み応力を発生させ、そのエネルギーが圧電素子83に接合された振動板82を変形させてインク流路80内のインクを垂直に加圧し、インク滴をオリフィスプレート81の吐出口85より吐出、記録を行なう様に動作する。かかる記録ヘッドは、図5に示したものと同様な記録装置に組み込まれて使用

記号	化合物名	商品名	曇点 Tc (°C)
S-1	高級アルコール-EO付加物	ノニポールソフト DO70	47
S-2	高級アルコール-EO付加物	ノニポールソフト SS90	56
S-3	高級アルコール-EO付加物	ノニポールソフト SDH90	69
S-4	ポリプロピレングリコール-EO付加物 n=5,m=29	ニューポール PE62	30
S-5	ポリプロピレングリコール-EO付加物 n=15,m=35	ニューポール PE74	55
S-6	ポリプロピレングリコール-EO付加物 n=23,m=36	ニューポール PE75	69
S-7	ポリプロピレングリコール-EO付加物 n=35,m=56		80
S-8	ポリプロピレングリコール-EO付加物 n=23,m=56		70

※表2中のEOは、エチレンオキシドの略。

※表2の界面活性剤は、何れも三洋化成工業（株）製。

【0067】インクの作製手順としては、予め適切な濃度（10～40重量％）の表1に挙げた熱可逆的相分離性高分子のイオン交換水水溶液を夫々調製しておき、以

【0068】実施例1～15

先ずはじめに、色材として染料を用いた場合の本発明のインクの実施例について説明する。下記表3-1、表3-2及び表3-3に示す各組成に従い、先ず、イオン交\*

\*換水に染料水溶液を溶解し、次に、溶剤、上記で作製した熱可逆的相分離性高分子水溶液、曇点を有する界面活性剤の順に攪拌しながら添加し、各組成物を所定の濃度に調整する。3時間攪拌した後、ポアサイズ0.45μmのメンブレンフィルターで濾過し、本発明の実施例1～15の各色（ブラック、イエロー、マゼンタ、シアン）のインクを夫々作製した。

【0069】表3-1：実施例1～6（ブラックインク）の組成

成分		実施例	1	2	3	4	5	6
C.I.Direct Black 19			3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
1,2-エタンジオール			15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
2-プロパノール			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
尿素			—	3.0	—	—	—	—
熱可逆的相分離性高分子	種類		A	B	C	D	E	F
	添加量		0.5	2.0	5.0	2.0	2.0	3.5
曇点を有する界面活性剤	種類		S-4	S-2	S-3	S-6	S-7	S-1
	添加量		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
イオン交換水			残り	残り	残り	残り	残り	残り

【0070】表3-2：実施例7～12（ブラックイン※ ※ク）の組成

成分		実施例	7	8	9	10	11	12
C.I.Direct Black 19			3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
1,2-エタンジオール			15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
2-プロパノール			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
尿素			—	—	—	3.0	—	—
熱可逆的相分離性高分子	種類		G	D	D	E	C	B
	添加量		1.0	1.5	2.0	3.0	10.0	2.0
曇点を有する界面活性剤	種類		S-7	S-5	S-8	S-8	S-6	S-5
	添加量		8.0	8.0	0.5	10.0	10.0	10.0
イオン交換水			残り	残り	残り	残り	残り	残り

【0071】表3-3：実施例13～15（カラーイン 50 ク）の組成

(13)

23

加熱する機構（回路構成は、図9と同様なもの）を組み込んである。その概要を図11に示した。図11の記録装置は図5の基本的な記録装置に加熱素子100を設置したものである。加熱素子100は日本陶器製P-8010サーマルヘッド101をA4横幅に10個並べたもので印加電圧19V、印加電力56W/mm<sup>2</sup>であり、駆動パルス幅、駆動周波数を調節することにより紙表面温度を23℃の環境温度において30～140℃の範囲で加熱することが可能である。

【0081】評価にあたっては、紙表面温度が各実施例のインク中に含まれる曇点を有する界面活性剤の曇点+5℃に加熱素子を調節して行った（加熱素子表面と用紙表面との距離は0.5mm）。尚、色間で曇点の異なるインクを使用する場合は、最も高い曇点Tc+5℃に合わせた。又、対応する比較例のインクの評価も実施例のインクで記録する条件と同じに設定して行った。尚、評価項目①、②及び③の評価用の用紙として、オフィスの標準紙である電子写真用NP-SK紙（キヤノン製、Lot No. OKK10）を用いた。

【0082】以下に各評価の方法及び評価基準について具体的に説明する。

#### ① 光学濃度（OD値）

A4サイズ用の紙に、5mm四方の正方形のベタ部が5箇所あるパターンをプリントし、30分間以上経過後のプリントサンプルについて光学濃度の測定を行なった。プリント画像内の5箇所のベタ部の濃度を、マクベス反射濃度計RD914にて測定し、その平均値をOD値とした。尚、ベタ部のインク打ち込み量は12nl/mm<sup>2</sup>である。

#### 【0083】② フェザリング

A4サイズ用の紙に、記録ヘッドのノズルを1本置きに間引いた場合のドットを記録し、30分以上経過したプリントサンプルのドットを拡大鏡で観察し、以下に示す評価基準により5段階評価した。

5：真空のドットであるもの。

4：円周の1/4以上の部分に滲み又は変形が認められるもの。

3：円周の1/2以上の部分に滲み又は変形が認められるもの。

2：円周の3/4以上の部分に滲み又は変形が認められるもの。

1：円弧と認められる部分が全くないドットであるもの。

#### 【0084】③ プリーディング

図10に示した様な評価パターンを用意し、2色の交差部からプリーディングがどの線の位置迄発生するかをプリーディングのレベルとし、以下に示す評価基準により5段階評価した。

5：プリーディングが全く見られないもの。

4：部分的にわずかなプリーディングがあるもの。

24

3：プリーディングが50%程度の部分に見られるもの。

2：プリーディングが75%程度の部分に見られるもの。

1：ほぼ全域でプリーディングしているもの。

【0085】〔評価結果〕表6に本発明のインクの性能評価（評価項目①、②）をした結果を示した。又、比較例のインクについても同様に評価し、結果を表7に示した。更に評価項目③のプリーディングについては、実施例のインクの結果を表8に、比較例のインクの結果を表9に夫々示した。

【0086】表6：実施例の評価結果

インク	OD値	フェザリング
実施例1	1.48	4
実施例2	1.45	4
実施例3	1.41	5
実施例4	1.39	5
実施例5	1.38	5
実施例6	1.43	4
実施例7	1.42	4
実施例8	1.47	4
実施例9	1.50	5
実施例10	1.54	5
実施例11	1.46	5
実施例12	1.42	5
実施例13	1.23	5
実施例14	1.22	5
実施例15	1.25	5
実施例16	1.49	5

【0087】表7：比較例の評価結果

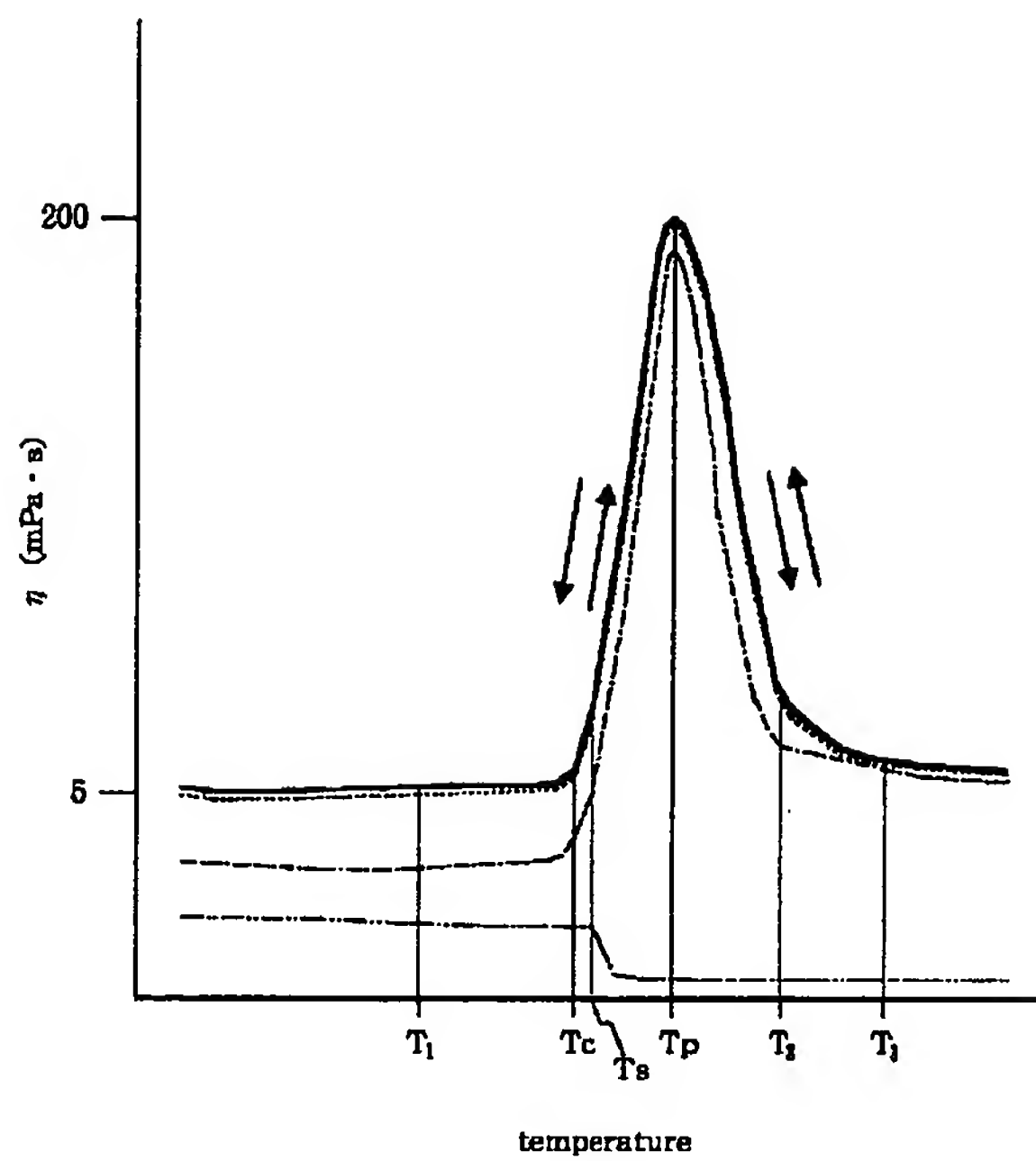
インク	OD値	フェザリング
比較例1	1.25	3
比較例2	1.20	3
比較例3	0.88	3
比較例4	0.87	3
比較例5	0.98	2
比較例6	1.22	3

【0088】表8：実施例のプリーディングの評価結果

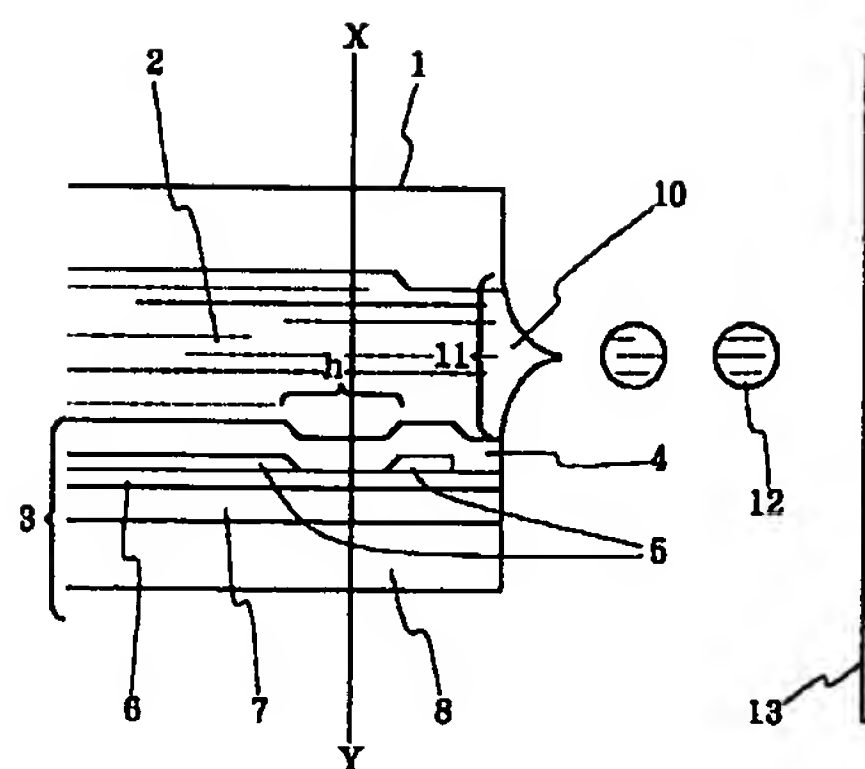


(15)

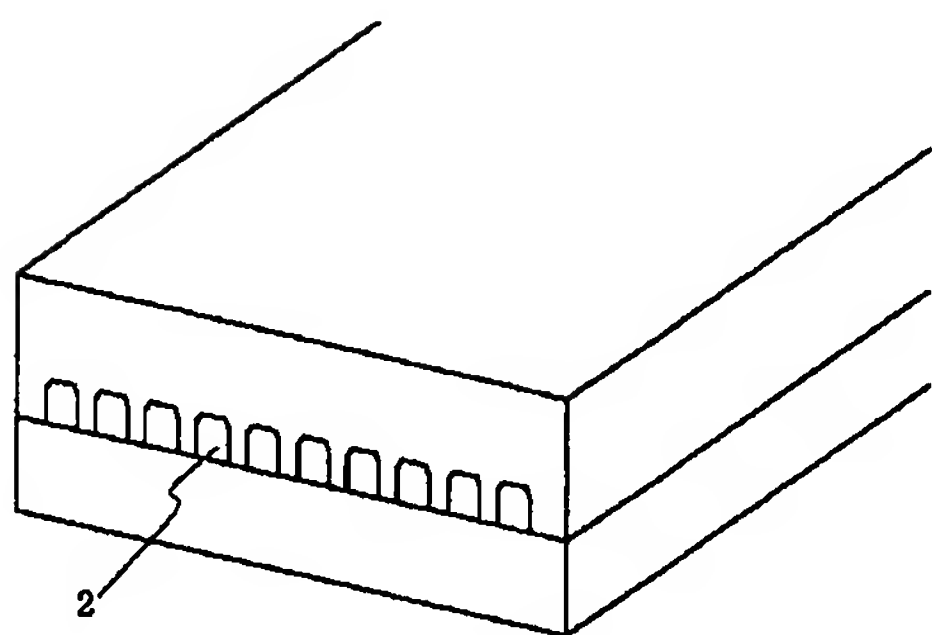
【図1】



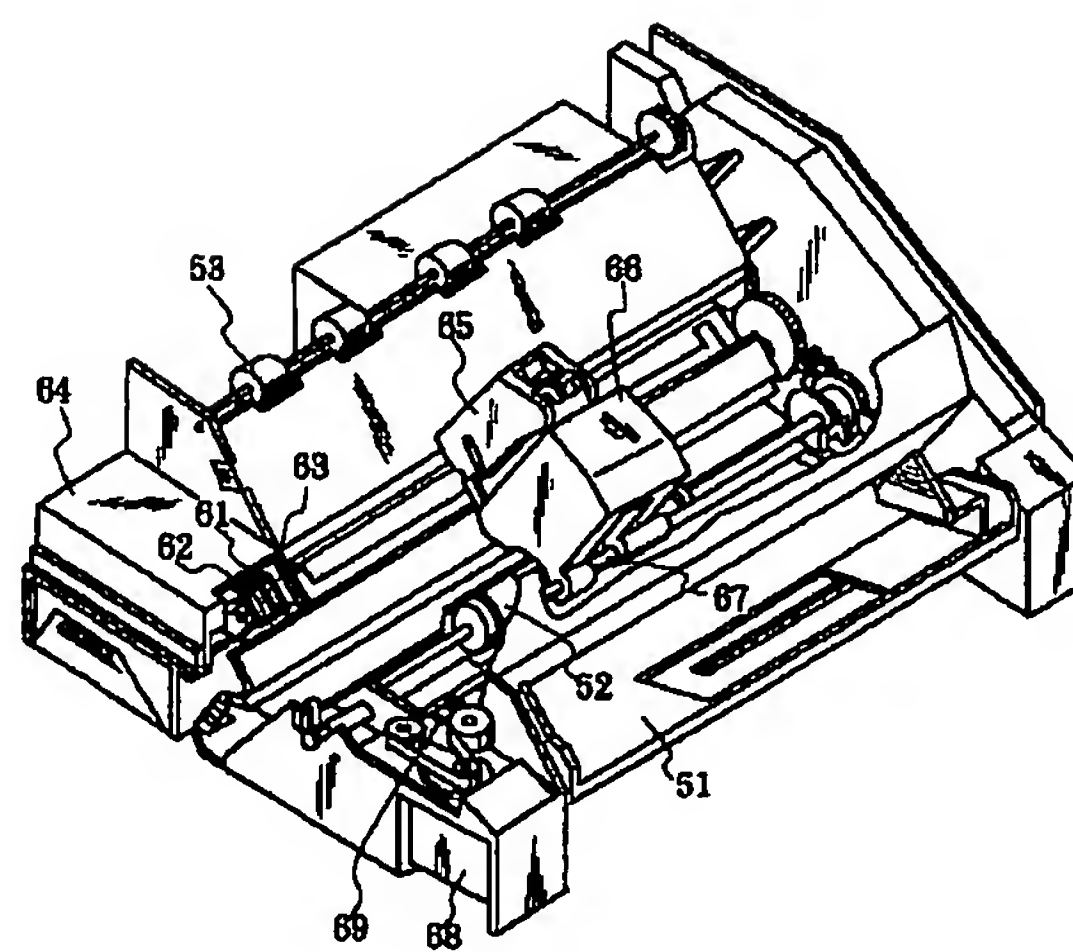
【図2】



【図4】



【図5】



【図7】

